

WO 2000/40507A
published on July 13, 2000

世界知的所有権機関
国際事務局



PCT

特許条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C01B 25/237, 25/24	A1	(11) 国際公開番号 WO00/40507 (43) 国際公開日 2000年7月13日(13.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07312 (22) 国際出願日 1999年12月24日(24.12.99) (30) 優先権データ 特願平10/373696 1998年12月28日(28.12.98) JP 特願平11/230628 1999年8月17日(17.08.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-0004 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 堀田清史(HOTTA, Kiyoshi)[JP/JP] 久保田冬彦(KUBOTA, Fuyuhiko)[JP/JP] 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga, (JP) (74) 代理人 高島 一(TAKASHIMA, Hajime) 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号 (湯木ビル) Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, IN, JP, US, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: METHOD FOR PURIFICATION OF PHOSPHORIC ACID AND HIGH PURITY POLYPHOSPHORIC ACID (54) 発明の名称 リン酸の精製方法および高純度ポリリン酸 (57) Abstract A method for purification of phosphoric acid, characterized as comprising contacting a crude phosphoric acid containing arsenic with hydrogen halide to remove the arsenic from the crude phosphoric acid; and a method for purification of phosphoric acid, characterized as comprising contacting a crude phosphoric acid containing arsenic with hydrogen halide in the presence of a compound which can produce hydrogen halide under an acidic condition. The above methods provide novel methods for removing arsenic from a crude phosphoric acid which does not require any of a filtering and a degassing processes which are necessary in the sulfide precipitation method, does not give a large amount of residual sodium, can be applied to a crude phosphoric acid having a high concentration of phosphorus pentoxide, particularly to polyphosphoric acid, and can be practiced at a low cost; and thus they can be used for producing a high purity polyphosphoric acid having an arsenic (As) content of 1 ppm or less and also low contents of heavy metals, silica, sodium and the like.		

(57)要約

本発明は、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させ、当該リン酸中からヒ素を除去することを特徴とするリン酸の精製方法であり、また酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させるリン酸の精製方法である。

本発明のリン酸の精製方法によれば、硫化物沈殿法のようにろ過や脱気工程を必要とせず、多量のナトリウムが残留せず、また高濃度のリン酸、特にポリリン酸にも適用可能であり、低コストで実施できる全く新しいリン酸のヒ素除去方法を提供でき、また、従来にはなかったヒ素（As）含有量が1ppm以下で、かつ重金属、シリカ、ナトリウム等の含有量の低い高純度ポリリン酸を提供できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

リン酸の精製方法および高純度ポリリン酸

技術分野

- 本発明は、有害な重金属、特にヒ素含有量を効率的に低くできるリン酸の精製方法、及びそれによって得られ、食品、医薬、電子材料分野等への使用拡大が期待される高純度ポリリン酸に関するものである。

背景技術

- リン酸の製造方法としては、湿式法と乾式法が知られており、いずれかの方法で工業的に製造されている。湿式法では、リン鉱石を硫酸で溶解し、石膏成分をろ去し、まず希薄な濃度のリン酸を製造し、ついで所望の濃度まで濃縮することで、リン酸を得る。一方、乾式法は、リン鉱石を電気炉で還元して得られた黄リンを燃焼させて無水リン酸とし、これを水和することでリン酸を得る方法である。一般的には、湿式法は還元や燃焼を伴わないため製造コスト的には有利であり、乾式法は無水リン酸を経由し製造するためリン鉱石由来の不純物混入が少なく品質面で有利と言われている。しかし、いずれの製造方法においても、得られたリン酸には、リン鉱石や無水リン酸由来の人体に有害なヒ素が通常数十ppm程度含まれており、用途に応じ、硫化物沈殿法などのヒ素除去が行われている。しかし、後述のように、従来のヒ素除去方法の適用範囲は P_2O_5 濃度で約60%までが限界であった。
- また、高濃度のリン酸、特にポリリン酸(P_2O_5 濃度で72.4%以上)も、前述の湿式法や乾式法リン酸と同様の方法で製造されている。乾式法から得られたポリリン酸は、無水リン酸を経由するため、重金属、シリカ、ナトリウム含有量は一般的に低い。高濃度リン酸では従来のヒ素除去方法の適用が不可能であるため、無水リン酸由来のヒ素を5~100ppm程度含んでいる。一方、湿式法から得られたポリリン酸は、濃縮の前段階で従来のヒ素除去方法を適用できるために、ヒ素含有量は1ppm未満と低い。リン鉱石由来の重金属、シリカ、ナトリウムの含有量が高いという特徴がある。このように、ヒ素含有量が低く、

かつ重金属、シリカ、ナトリウムの含有量も低いという特徴を兼ね備えた高濃度のリン酸、特にポリリン酸は得られていなかった。

また P_2O_5 濃度が約 60% までの乾式法リン酸を、従来の硫化物沈殿法などで脱ヒ素し、濃縮すれば、ヒ素、重金属、シリカ、ナトリウムの含有量の低いポリリン酸が得られると考えられるが、このような製造法は実際には実施されていない。これは、黄リン燃焼水和設備と高濃縮設備の両方を有することは設備コスト、運転コストがかかりすぎ、極めて不経済であるためと推察されるためである。

リン酸、ポリリン酸に含有されるヒ素は、食品、医薬、電子材料分野など高純度が要求される用途では、特に問題となる。さらに近年では、環境問題の高まりから、金属表面処理、染色加工等に使用する工業用リン酸においても、ヒ素含有量の低いリン酸、ポリリン酸が要求されており、低コストで効率よく実施できるヒ素除去方法が求められている。

リン酸からヒ素を除去する方法としては、1) 硫化物沈殿法、2) 溶媒抽出法、3) イオン交換法、が知られている。このうち硫化物沈殿法は、工程と装置が比較的簡素、かつ低コストで実施できるため最も一般的である。この方法は、硫化水素、あるいはリン酸に溶解すると硫化水素を発生する硫化ナトリウム、水硫化ナトリウム等とリン酸とを接触させ、ヒ素を硫化ヒ素として沈殿させ、分離により除去するものである。一方、溶媒抽出法やイオン交換法は、工程と装置が複雑になり、コストが高くなるため一般的でない。

しかし、硫化物沈殿法においても、真空ろ過機、プレスろ過機、遠心分離機等のろ過設備は必要であり、さらに沈殿する硫化ヒ素が膠質状になりやすく、リン酸からの分離除去が困難になるという問題点があった。このため分離を容易にするために、活性炭塔を流通させる方法（特開平 6-48712 号公報）、キレート樹脂（特開平 6-100307 号公報）を添加する方法、等が開示されているが、これらはいずれも設備、処理コスト等の上昇を招くので好ましくない。

また硫化水素がリン酸中に残留するとリン酸の腐食性が高まるため、空気または窒素で過剰の硫化水素を脱気する必要もあり、工程の煩雑化を招いていた。さ

らに硫化ナトリウム、水硫化ナトリウム等の化合物を使用する場合には、ナトリウムが多量にリン酸中に残留するため、ナトリウム含量が問題となる用途には適用できないという制限もあった。

さらに硫化物沈殿法では、リン酸の濃度が高い場合、特にポリリン酸の場合には、リン酸自身の粘性の上昇により、硫化ヒ素の分離除去が一層困難となるため、適用できるリン酸濃度は、 P_2O_5 濃度で約60%までが限界であった。

なお、より高い濃度のリン酸からヒ素を除去する方法としては、特公昭53-128595号公報に湿式法によるリン酸の精製方法として開示されている。この方法は P_2O_5 濃度約82%までのリン酸に塩化ナトリウムを添加し、リン酸中のヒ素を塩素と反応させ、分離除去する方法である。しかしながら、この方法においても1000~2000ppmもの塩化ナトリウムを使用するため、ヒ素除去後のリン酸中にナトリウムが大量に残留するという問題点があった。

以上のように、従来のヒ素除去方法では、濾過工程や脱気工程が必要で設備にコストがかかり、リン酸中に多量のナトリウムが残留し、また P_2O_5 濃度で60%以上の高濃度リン酸、特にポリリン酸には適用できないという問題点があった。また、これまで、低コストの方法により、ヒ素含有量が低く、かつ重金属、シリカ、ナトリウムの含有量も低いという特徴を兼ね備えた高濃度のリン酸、特にポリリン酸は得られていなかった。従って、これまでのポリリン酸の用途は高純度を要求されない分野に限定されていた。

本発明は、硫化物沈殿法のように濾過工程や脱気工程を必要とせず、多量のナトリウムが残留せず、また高濃度のリン酸、特にポリリン酸にも適用可能であり、低コストで実施できる全く新しいリン酸のヒ素除去方法を提供するとともに、従来にはなかった、ヒ素含有量が低く、かつ重金属、シリカ、ナトリウムの含有量も低い高純度のポリリン酸を得ることを目的とする。

25

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意、研究、検討した結果、高濃度リン酸中で塩化水素の発生を伴う有機合成反応を実施中、リン酸のヒ素含有量が

反応前後で大きく低下していることを見出し、さらに詳細に検討を進めた結果、前記有機合成反応自体はヒ素除去効果には無関係であり、リン酸とハロゲン化水素を接触させるのみで、リン酸中のヒ素含有量を約 1 p p m 以下まで除去できることがわかり、またこの接触を、酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で行うと、一層、ヒ素の除去効果が高まることを見出し、さらに、当該方法は特にポリリン酸のヒ素除去に有用であることを見出して、遂に本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、以下の通りである。

- ①ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させ、当該リン酸中からヒ素を除去することを特徴とするリン酸の精製方法。
- ②酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させる、上記①記載のリン酸の精製方法。
- ③酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物が、リン酸重量に対し 1 重量%未満の範囲で添加される、上記②記載のリン酸の精製方法。
- ④酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物が、鉄 (II) 、銅 (I) またはスズ (II) の塩化物である、上記②記載のリン酸の精製方法。
- ⑤ハロゲン化水素が塩化水素である、上記①に記載のリン酸の精製方法。
- ⑥リン酸の P_2O_5 濃度が 72.4 % 以上である、上記①に記載のリン酸の精製方法。
- ⑦鉄 (Fe) 含有量が 20 p p m 以下、ナトリウム (Na) 含有量が 100 p p m 以下、シリカ (SiO_2) 含有量が 50 p p m 以下、かつヒ素 (As) 含有量が 1 p p m 以下であることを特徴とする高純度ポリリン酸。
- ⑧鉄 (Fe) 含有量が 10 p p m 以下、ナトリウム (Na) 含有量が 5 p p m 以下、シリカ (SiO_2) 含有量が 5 p p m 以下、かつヒ素 (As) 含有量が 1 p p m 以下である、上記⑦記載の高純度ポリリン酸。
- ⑨さらに、クロム (Cr) 含有量が 5 p p m 以下、ニッケル (Ni) 含有量が 5 p p m 以下、かつモリブデン (Mo) 含有量が 5 p p m 以下である、上記⑦記載

の高純度ポリリン酸。

⑩さらに、クロム (Cr) 含有量が 2 p p m 以下、ニッケル (Ni) 含有量が 2 p p m 以下、かつモリブデン (Mo) 含有量が 2 p p m 以下である、上記⑧記載の高純度ポリリン酸。

- 5 以下、本発明を詳細に説明する前に、リン酸濃度の表示について説明する。

本発明において、リン酸とは、オルソリン酸（正リン酸とも呼ばれる）の重縮合体であり、その濃度は、通常、オルソリン酸換算あるいは P_2O_5 換算で表示される。オルソリン酸濃度 100% のリン酸は、 P_2O_5 濃度 72.4% のリン酸に相当し、両濃度は次式の関係にある。

- 10 P_2O_5 濃度% = オルソリン酸濃度% $\times 0.724$

P_2O_5 濃度 72.4% 未満のリン酸は、オルソリン酸重縮合体と水とが平衡状態で混合したリン酸水溶液であり、一方、 P_2O_5 濃度 72.4% 以上のリン酸は、オルソリン酸重縮合体のみから成り、ポリリン酸、強リン酸、スーパーリン酸とも呼ばれる。本発明においては、リン酸濃度はすべて P_2O_5 濃度で記載

- 15 している。

本発明のリン酸の精製方法における第 1 の実施形態は、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素のみを接触させ、当該リン酸中からヒ素を除去するものである。このような方法でヒ素の除去効果が発現する理由は定かではないが、ハロゲン化水素により、リン酸中のヒ素が、ハロゲン化ヒ素や水素化ヒ素のような揮発性の高いヒ素化合物に変化し、これらの化合物は、本発明の精製方法の処理温度において揮発して、ハロゲン化水素と共に、系外に排出されるものと考えられる。なお、リン酸中のヒ素がどのような化学形態であるかについても不明であるが、例えばヒ酸、亜ヒ酸、五酸化ヒ素、三酸化ヒ素が考えられる。

- 20 第 1 の実施形態において、適用できるリン酸濃度は特に限定されないが、低濃度のリン酸に適用すると、水分にハロゲン化水素が溶解してリン酸の腐食性が高まり、かつ処理後にハロゲン化水素が残留しやすくなるため、水分量の比較的低い、即ち、より高濃度のリン酸に適用する方が有利である。特にポリリン酸に適

用すると、完全に無水であるため、ハロゲン化水素はポリリン酸中には残留せず、腐食性を回避できる。また、使用するリン酸がポリリン酸である場合には、凝固点を持たない領域、すなわち P_2O_5 濃度で 75～77%あるいは80%以上が好ましい。またハンドリング性を考慮すると、その上限は P_2O_5 濃度で90%が好ましい。

5 本発明のリン酸の精製方法における第2の実施形態は、酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素を接触させ、当該リン酸中からヒ素を除去するものである。当該実施形態では、より効率よくヒ素を除去できる。酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物としては、有機、無機化合物のいずれでも良いが、特に還元作用を有する金属ハロゲン化物が好ましく、より好ましくは鉄(II)、銅(I)またはスズ(II)のハロゲン化物、さらに好ましくはこれらの金属の塩化物、特に好ましくは鉄(II)またはスズ(II)の塩化物である。

15 酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素を接触させることにより、さらにヒ素の除去効果が促進される理由は不明であるが、特に還元剤として作用する金属ハロゲン化物を添加した場合にその効果が著しいことから、ヒ素自身が還元されやすくなって、ハロゲン化ヒ素や水素化ヒ素のような揮発性のヒ素化合物となりやすくなり、本発明の精製方法の処理温度において揮発しやすくなっていると推測される。

20 第2の実施形態における、酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の使用量は微量でよく、リン酸重量に対し、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満である。当該化合物の使用量が多いと、ヒ素の除去効果はさらに高まると予想されるが、特に当該化合物が金属ハロゲン化物である場合には、金属ハロゲン化物中の金属由来の不純物が残留するので、好ましくない。このため、当該不純物の残留を避けたい場合、即ち、高純度リン酸、特に高純度ポリリン酸を望む場合には、第2の実施形態ではなく、ヒ素を含有するリン酸にハロゲン化水素のみを接触させる第1の実施形態をとることが好ましい。

第1および第2の実施形態において、リン酸とハロゲン化水素との接触には、通常の気液混合装置のいずれでも使用可能であり、またバッチ式、連続式のいずれでもよい。例えば、バッチ反応缶を用い、リン酸中にハロゲン化水素を直接吹き込みながら激しく攪拌する方法、スタティックミキサーやエゼクターなどを用い、リン酸とハロゲン化水素を連続的に混合する方法、あるいは両者を組み合わせた方法等が採用できる。本発明で使用するハロゲン化水素としては、塩化水素、臭化水素等いずれでもよいが、最も入手しやすく、また安価である塩化水素が好ましい。

第1および第2の実施形態において、リン酸に対するハロゲン化水素の所要量は、用いる装置の気液混合効率に大きく依存すると考えられ、範囲を限定することは困難であるが、リン酸中のヒ素は三価、五価であると考えられるため、ヒ素含有量に対して、少なくとも3～5倍モル当量以上のハロゲン化水素が必要であると推定される。例えば、最も簡便な方法である、バッチ反応缶を用い、リン酸にハロゲン化水素を吹き込み激しく攪拌する方法の場合、ヒ素含有量50ppmのポリリン酸(P_2O_5 濃度85%)500mlに対しては、好ましくは1～100ml/分、より好ましくは10～80ml/分の吹き込み速度で、好ましくは30分以上、より好ましくは60分以上塩化水素を吹き込むとよい。

第1および第2の実施形態において、処理温度としては、リン酸濃度と反応器の材質にもよるが、およそ50℃～200℃の範囲で任意に設定できる。工業的に反応器等に使用されるステンレス材のリン酸への腐食性を考えると150℃以下が望ましく、生成するヒ素化合物の揮発を促進するためには、少なくとも50℃以上、より好ましくは100℃以上が望ましい。また圧力は、特に限定されず、任意に設定でき、常圧下でも十分な脱ヒ素効果が得られる。

なお、第1および第2の実施形態においては、ヒ素化合物は、ハロゲン化水素とともに系外に排出されるが、これらは、水に吸収させた後中和処理を行うか、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液中に吸収させる等の方法により処理するのが好ましい。

このような本発明のリン酸の精製方法は、簡便な方法により、ヒ素含有量が約 1 p p m 以下と低いリン酸を得ることができる。特に、酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で行うと、ヒ素含有量が約 0. 1 p p m 以下と低いリン酸を得ることができる。また、従来の方法のような、濾過工程や脱気工程が必要で設備にコストがかかるということはなく、また硫化ナトリウム、水硫化ナトリウム等のナトリウム化合物を使用しないので、リン酸中に多量のナトリウムが残留するということがない。さらに、乾式法により得られた重金属、ナトリウム、シリカの含有量が低いリン酸に本発明の精製方法を適用することにより、ヒ素含有量が低く、かつ重金属、シリカ、ナトリウムの含有量も低いリン酸を得ることができる。

また、本発明のリン酸の精製方法は、従来のような濾過工程が不要であるため、高濃度のリン酸、特にポリリン酸にも適用可能である。重金属、シリカ、ナトリウムの含有量は低いが、ヒ素含有量が高い乾式法から得られるポリリン酸に対して、本発明の精製法を適用することで、これまでに得られたことがなかった、ヒ素含有量が低く、かつ重金属、シリカ、ナトリウムの含有量も低い高純度のポリリン酸を得ることが可能となる。

具体的には、工業用リン酸に無水リン酸を添加溶解し調製したポリリン酸に本発明の精製法を適用すれば、鉄 (F e) 含有量が 2 0 p p m 以下、ナトリウム (N a) 含有量が 1 0 0 p p m 以下、シリカ (S i O₂) 含有量が 5 0 p p m 以下、かつヒ素 (A s) 含有量が 1 p p m 以下であるポリリン酸を得ることが可能になり、さらには、クロム (C r) 含有量が 5 p p m 以下、ニッケル (N i) 含有量が 5 p p m 以下、かつモリブデン (M o) 含有量が 5 p p m 以下である高純度ポリリン酸を得ることが可能となる。

また、試薬用リン酸や食品添加物用リン酸に無水リン酸を添加溶解し調製したポリリン酸に本発明の精製方法を適用すれば、鉄 (F e) 含有量が 1 0 p p m 以下、ナトリウム (N a) 含有量が 5 p p m 以下、シリカ (S i O₂) 含有量が 5 p p m 以下、かつヒ素 (A s) 含有量が 1 p p m 以下であるポリリン酸、さらに

は、クロム (Cr) 含有量が 2 ppm 以下、ニッケル (Ni) 含有量が 2 ppm 以下、かつモリブデン (Mo) 含有量が 2 ppm 以下であるポリリン酸を得ることが可能となる。

なお本発明において、ポリリン酸中の各元素含有量は以下の測定方法で定量し

5 たものである。

ヒ素は、JIS-K 0102 (1993) に準じて測定した。この際、ポリリン酸サンプルには有機物は含まれていないと考えられるため、JIS 記載中の硫酸／硝酸による有機物分解操作は省略した。鉄、クロム、ニッケル、モリブデン、シリカは高周波プラズマ発光 (ICP) 分析法により、定量を行った。ICP の試料溶液は、ポリリン酸に塩酸を加え、1.2 M 塩酸溶液とすることで調整した。また、検量線は試料溶液と同濃度のリン酸溶液となるよう調整した。ナトリウムは、原子吸光法により定量した。原子吸光の試料溶液は、ICP の場合と同様である。ポリリン酸の P_2O_5 濃度は 1 M 水酸化ナトリウム水溶液による滴定により求めた。

15 以下に実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

ヒ素含有量が 58 ppm の市販の乾式ポリリン酸 (P_2O_5 濃度 84.9%) 500 ml を、130℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを 20 ml / 分の通気速度で約 2 時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。なお排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表 1 に示す。

実施例 2

ヒ素含有量が 8 ppm の市販の乾式ポリリン酸 (P_2O_5 濃度 84.2%) 500 ml を、1 リットル三つ口ガラスフラスコに投入し、150℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを 50 ml / 分の通気速度で約 2 時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。排出される塩

化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表 1 に示す。

実施例 3

ヒ素含有量が 25 ppm の無水リン酸 200 g を、ヒ素含有量が 0.1 ppm の試薬用リン酸 (P_2O_5 濃度 61.5%) 422 g に添加した。均一液体となるまで 120℃ で加熱攪拌し、ヒ素含有量が 8 ppm のポリリン酸 (P_2O_5 濃度 84.0%) を調製した。ついで 150℃ で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを 20 ml / 分の通気速度で約 3 時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表 1 に示す。

実施例 4

ヒ素含有量が 25 ppm の無水リン酸 170 g を、ヒ素含有量が 5 ppm の市販の乾式ポリリン酸 (P_2O_5 濃度 76.0%) 330 g に添加した。均一液体となるまで 120℃ で加熱攪拌し、ヒ素含有量が 11 ppm のポリリン酸 (P_2O_5 濃度 84.2%) を調製した。ついで 150℃ で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを 20 ml / 分の通気速度で約 3 時間吹き込み、高純度ポリリン酸を得た。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。得られた高純度ポリリン酸の分析結果を表 1 に示す。

実施例 5

ヒ素含有量が 15 ppm の工業用リン酸 (P_2O_5 濃度 65%) 500 ml を、1 リットル三つ口ガラスフラスコに投入し、130℃ で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを 50 ml / 分の通気速度で吹き込んだ。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。その結果、吹き込み開始から 180 分後のリン酸中のヒ素濃度は、0.8 ppm であった。

実施例 6

塩化水素吹き込み前に塩化鉄 (II) 0. 1 g 添加する以外は、実施例 5 と同様の操作を行った。その結果、吹き込み開始から 1 2 0 分後のリン酸中のヒ素濃度は、0. 0 7 p p m であった。

5 実施例 7

塩化水素吹き込み前に塩化スズ (II) 二水和物 0. 5 g 添加する以外は、実施例 5 と同様の操作を行った。その結果、吹き込み開始から 1 2 0 分後のリン酸中のヒ素濃度は、0. 0 8 p p m であった。

- 10 実施例 1 ~ 4 で得られた高純度ポリリン酸に含まれる各元素の分析値を表 1 に示すが、比較のため、乾式法により得られたポリリン酸である市販品 A、湿式法により得られたポリリン酸である市販品 B の分析値も併記する。

表 1

分析項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	市販品 A	市販品 B
P ₂ O ₅ 濃度(%)	84.9	84.2	84.0	84.2	85.0	84.3
Fe 含有量	1.6	1.0	0.2	1.2	1.6	37
Cr 含有量	0.8	0.1	0.1	0.7	0.8	6.3
Ni 含有量	0.6	0.3	0.1	0.4	0.6	4.4
Mo 含有量	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	12
Na 含有量	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	250
SiO ₂ 含有量	<5	<5	<5	<5	<5	120
As 含有量	0.5	0.08	0.03	0.03	58	0.02

なお、表 1 中の各含有量の単位はそれぞれ p p m である。

- 5 また表 1 より明らかなように、乾式法により得られたポリリン酸市販品 A の場合は、重金属、シリカ、ナトリウムの含有量は低いが生素含有量が高く、また湿式法により得られたポリリン酸市販品 B の場合は、生素含有量は低いものの重金属、ナトリウム、シリカの含有量は高い。一方、実施例 1～4 の高純度ポリリン酸は、生素含有量、重金属、ナトリウム、シリカの含有量はいずれにおいても低いことがわかる。また、実施例 6、7 より、塩化鉄(II)、塩化スズ(II)等のような、
- 10 酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で、生素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させると、リン酸中の生素除去効果がさらに高まることがわかる。

- 15 以上の説明から明らかなように、本発明のリン酸の精製方法によれば、リン酸とハロゲン化水素とを接触させるという簡便な操作を施すだけで、人体に有害な生素をリン酸中から効果的に除去できる。具体的には、一般的な工業用リン酸の生素含有量数十 p p m を、およそ 1 p p m 以下まで除去でき、さらに酸性下でハ

ロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で上記の操作を行うと、およそ 0. 1 p p m以下まで除去することができる。

また、当該方法は、処理工程が単純で、特別な装置も必要としないため、処理にかかるトータルコストが安上がりであり、また従来のようなナトリウム化合物

5 を使用しないので、リン酸中に多量のナトリウムが残留するということがない。

さらに、本発明のリン酸の精製方法は、従来の精製方法のように濾過工程を必要としないので、高濃度のリン酸、特にポリリン酸に適用可能である。特に、重金属、ナトリウム、シリカの含有量は低い、ヒ素含有量が高い乾式法で得られたポリリン酸を、本発明の精製方法に適用することにより、これまでに得られた

10 ことがなかった、ヒ素含有量、および重金属、シリカ、ナトリウムの含有量が低い高純度ポリリン酸が得られる。このような高純度ポリリン酸は、安全性が高く、環境に与える負荷も軽減できるので、食品、医薬、電子材料等広範な分野に使用でき、産業界に寄与すること大である。

本発明は、日本で出願された平成 1 0 年特許願第 3 7 3 6 9 6 号および平成 1

15 1 年特許願第 2 3 0 6 2 8 号を基礎としており、それらの内容は本明細書に全て包含されるものである。

請求の範囲

1. ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させ、当該リン酸中からヒ素を除去することを特徴とするリン酸の精製方法。
2. 酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物の存在下で、ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させる、請求の範囲 1 記載のリン酸の精製方法。
3. 酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物が、リン酸重量に対し 1 重量%未満の範囲で添加される、請求の範囲 2 記載のリン酸の精製方法。
4. 酸性下でハロゲン化水素を発生し得る化合物が、鉄 (II)、銅 (I) またはスズ (II) の塩化物である、請求の範囲 2 記載のリン酸の精製方法。
5. ハロゲン化水素が塩化水素である、請求の範囲 1 に記載のリン酸の精製方法。
6. リン酸の P_2O_5 濃度が 72.4 % 以上である、請求の範囲 1 に記載のリン酸の精製方法。
7. 鉄 (Fe) 含有量が 20 ppm 以下、ナトリウム (Na) 含有量が 100 ppm 以下、シリカ (SiO_2) 含有量が 50 ppm 以下、かつヒ素 (As) 含有量が 1 ppm 以下であることを特徴とする高純度ポリリン酸。
8. 鉄 (Fe) 含有量が 10 ppm 以下、ナトリウム (Na) 含有量が 5 ppm 以下、シリカ (SiO_2) 含有量が 5 ppm 以下、かつヒ素 (As) 含有量が 1 ppm 以下である、請求の範囲 7 記載の高純度ポリリン酸。
9. さらに、クロム (Cr) 含有量が 5 ppm 以下、ニッケル (Ni) 含有量が 5 ppm 以下、かつモリブデン (Mo) 含有量が 5 ppm 以下である、請求の範囲 7 記載の高純度ポリリン酸。
10. さらに、クロム (Cr) 含有量が 2 ppm 以下、ニッケル (Ni) 含有量が 2 ppm 以下、かつモリブデン (Mo) 含有量が 2 ppm 以下である、請求の範囲 8 記載の高純度ポリリン酸。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B25/237, C01B25/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B25/237, C01B25/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN CA POLYPHOSPHORIC?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5246681, A (Enichem Agricoltura S.p.A.), 21 September, 1993 (21.09.93), Claims; example & JP, 5-213608, A Claims; example & EP, 536466, A & DE, 69207542, E	1-6
X	US, 4044108, A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd), 23 August, 1977 (23.08.77), Claims; column 1, lines 11-19; examples & JP, 52-097394, A Claims; page 2, upper left column, lines 11 to 14; example & DE, 2704075, A & GB, 1504480, A	1-6
A	JP, 6-048712, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims; example (Family: none)	1-6
X	JP, 60-166208, A (Toyo Soda MFG Co., Ltd.), 29 August, 1985 (29.08.85), Claims; example (Family: none)	7-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March, 2000 (30.03.00)

Date of mailing of the international search report
11 April, 2000 (11.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 49-055591, A (EISAI CO., LTD.), 29 May, 1974 (29.05.74), Claims; example (Family: none)	7-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/07312

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl¹ C 01 B 25/237, C 01 B 25/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C 01 B 25/237, C 01 B 25/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
STN CA POLYPHOSPHORIC?

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5246681, A (Enichem Agricoltura S.p.A.) 21. 9月. 1993 (21. 09. 93), 特許請求の範囲, 実施例 & JP, 5-213608, A, 特許請求の範囲, 実施例 & EP, 536466, A & DE, 69207542, E	1-6
X	US, 4044108, A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd) 23. 8月. 1977 (23. 08. 77), 特許請求の範囲, カラム1第11-19行, 実施例 & JP, 52-097394, A, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第11-14行, 実施例 & DE, 2704075, A & GB, 1504480, A	1-6
A	JP, 6-048712, A (三井東圧化学株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 03. 00

国際調査報告の発送日

11.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二



4 G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 60-166208, A (東洋曹達工業株式会社) 29. 8月. 1985 (29. 08. 85) 特 許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	7-10
A	JP, 49-055591, A (エーザイ株式会社) 29. 5月. 1974 (29. 05. 74) 特許 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	7-10